

einzelnen Gitterpunkte von ganzen Molekülen eingenommen werden. Für alle diejenigen Kristalle dieser Art, die normale Schmelzpunkts- und Löslichkeitsverhältnisse aufweisen, die sich also leicht in ihre Einzelmoleküle zerlegen lassen, möchte ich annehmen, daß die zwischen den einzelnen Molekülen tätigen Kristallstrukturkräfte mit den Affinitätskräften identisch sind, die bei den (labilen) rein organischen Molekülverbindungen die gegenseitige Bindung der Komponenten bedingen. Bei den kristallisierten Gebilden aber, die keinen Schmelzpunkt besitzen und sich in keinem Medium auflösen wollen, müssen wir starke Affinitätskräfte zwischen den einzelnen Molekülen annehmen, Affinitätskräfte, die denen der Verbindungen erster Ordnung entsprechen. Solche Kristalle läuschen starke Polymerisationen vor, die ja vorhanden sein können (Gitterpunkte von polymeren Molekülen besetzt), aber durchaus nicht vorhanden zu sein brauchen. Vielleicht, daß zu dieser Klasse kristallisierter Substanzen die Cellulose und die Stärke gehören²²⁾.

So sehen wir denn, wie die Chemie der Verbindungen höherer Ordnung ein gemeinschaftliches Band um die verschiedensten Gebiete der Chemie schlingt, so daß ihre nähre Untersuchung auch weiterhin lohnend erscheint und reiche Ernte verspricht.

[A. 136.]

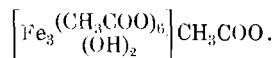
Über Bleiazetatkomplexe.

Von Prof. R. WEINLAND, Würzburg.

(Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Stuttgart am 21. Mai 1921 in der Fachgruppe für anorganische Chemie.)

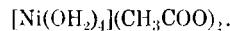
(Eingeg. 20./6. 1921.)

Wie bekannt, bildet das dreiwertige Eisen mit den organischen Säuren eigentlich gebaute, mehrkernige Kationen, wie z. B. bei den gewöhnlichen Ferriazetaten:



Das analoge Kation wurde beim Chrom und dreiwertigen Mangan gefunden.

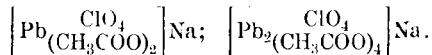
Bei zweiwertigen Metallen hatte man bisher solche mehrkernige Kationen nicht beobachtet. Ihre Salze mit organischen Säuren enthalten häufig, wie z. B. das Nickelazetat, ein Tetraquokation:



Da das Bleiazetat im Gegensatz zu den meisten anderen Bleisalzen wasserhaltig ist, und da es außerdem eine auffallend niedrige Leitfähigkeit besitzt, war es möglich, daß ihm eine besondere Konstitution zukommt. Bei dieser Untersuchung, welche Herr cand. chem. Rudolf Stroh ausgeführt hat, hat sich in der Tat gezeigt, daß das Blei mit Essigsäure komplexe Kationen bildet, sowie daß das Blei überhaupt ein sehr vielseitiger Komplexbilde ist¹⁾.

Wenn man präparativ feststellen will, ob Essigsäurereste in einem solchen Salze ionogen gebunden sind, sucht man sie durch andere Säurereste zu ersetzen. Als derartige Säure hat sich besonders die Überchlorsäure bewährt. Bei der Einwirkung dieser Säure, oder ihres Natriumsalzes, entstehen nun mehrere Reihen ganz verschiedener Verbindungen je nach den Mengenverhältnissen. Es wurden Salze mit komplexen Anionen und komplexen Kationen beobachtet. Manche Salze bestehen vermutlich gleichzeitig aus komplexem Kation und komplexem Anion.

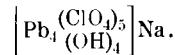
Salze, denen Anionen zugrunde liegen, sind die folgenden:



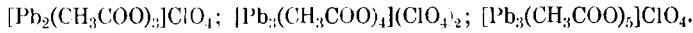
Von diesen ist das zweite mehrkernig; die Bleiatome hängen wie die Eisenatome in den Ferriazetaten durch Nebenvalenzen der Sauerstoffatome der Essigsäurereste zusammen.

Es ist zu bemerken, daß bisher Perchlorato-anionen nicht bekannt waren, die Überchlorsäure wurde als zu ihrer Bildung nicht befähigt angesehen. Mit Blei zusammen ist sie aber hierzu imstande. Außer diesen Perchlorato-azetato-anionen gibt es auch reine Blei-perchlorato-anionen.

Sodann wurde ein sehr eigenständiges Perchlorato-hydroxo-anion beobachtet:



Die folgenden Salze enthalten höchstwahrscheinlich ein komplexes, mehrkerniges Kation:

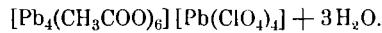


Ob alle in die Klammern geschriebenen Essigsäurereste in der Tat zum Kation gehören, muß noch festgestellt werden.

²²⁾ Siehe hierzu unter anderem: P. Scherzer, Zsigmondy's Kolloidchemie, Aufl. III [1920]; R. O. Herzog u. W. Jancke, Zeitschr. f. Physik, 3, 196 [1920]; M. Polanyi, Die Naturwissenschaften IX, 288 [1921].

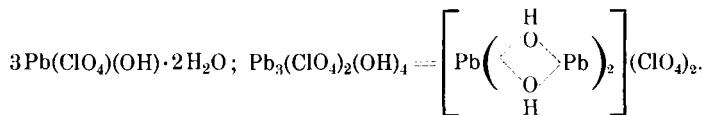
¹⁾ Dies kann man auch daraus schließen, daß manche Bleisalze, wie die Bleinitrite, sehr verwickelt zusammengesetzt sind, und daß man außerdem Salze wie Bleiazetatchlorid und Bleiazetatpikrat kennt.

Ein Salz, das vermutlich beiderseits Komplexe enthält, ist das folgende:



Die Mannigfaltigkeit übertrifft bei weitem die des Eisens und Chroms.

Endlich wurden noch einige basische Bleiperchlorate beobachtet, die dadurch interessant sind, daß sie im Gegensatz zu der Mehrzahl der basischen Salze überhaupt sich in Wasser lösen, so daß man sie untersuchen kann:



Manche dieser Salze sind ausgezeichnet kristallisiert, viele lassen sich aus Wasser unverändert umkristallisieren.

(Es sei noch bemerkt, daß Bleiperchlorat sehr leicht löslich ist. A. Thiel und L. Stoll²³⁾ haben seine konzentrierte Lösung als Ersatz für die Thouletsche Lösung vorgeschlagen.)

Die Verbindungen sind für gewöhnlich gegen Schlag und Reibung ziemlich unempfindlich, sie explodieren erst, dann aber heftig, wenn man sie über den Schmelzpunkt erhitzt, wobei sie sich vor der Explosion schwarz färben. Indessen ist doch einmal eine Probe eines Salzes unter der Mutterlauge, als die Kristalle mit dem Glasstab berührt wurden, heftig explodiert. Es muß noch festgestellt werden, ob es wirklich das Salz war, das zur Explosion kam. [A. 138.]

Über Natriumperborat.

Von Fr. FOERSTER.

(Nach Versuchen von V. Wetlesen u. M. Geigenmüller.)

(Vortrag, gehalten am 24. Mai 1921 in der Chem. Gesellschaft Dresden.)

(Eingeg. 22./6. 1921.)

Dem von Tanatar zuerst dargestellten Natriumperborat kommt die Formel $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zu; die oft gebrauchte Formel $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ entspricht nicht dem Verhalten des Salzes. Dieses läßt sich folgendermaßen kennzeichnen:

1. Die Verbindung erweist sich nach der Riesenfeldschen Reaktion mit Jodkali um als Additionsprodukt; sie gibt dabei keine Jodabscheidung, sondern nur Sauerstoffentwicklung.

2. Die Ausbeute an Perborat, die man aus Borax erhält, ist eine um so bessere, je mehr die OH^- -Konzentration der Lösung in ihr das Bestehen von Metaborat erlaubt.

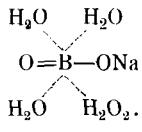
3. Beim Entwässern bei gewöhnlicher Temperatur über H_2SO_4 oder P_2O_5 , oder bei $50-55^\circ$, entweichen zunächst $3\text{H}_2\text{O}$. Daran schließt sich ein viel langsamerer weiterer Vorgang, bei dem Wasser, zugleich aber auch Sauerstoff abgegeben wird, während der Rückstand eine tiefgreifende Änderung erleidet. Die Angabe von Bruhat und Dubois (Compt. rend. 140, 506), daß beim Trocknen über P_2O_5 das Salz der Formel NaBO_3 nahekomme, konnte nicht bestätigt werden: auch nach zwei Jahren stieg der Gewichtsverlust, der für $3\text{H}_2\text{O}$ 35,5% entspricht, nur bis 38,5%, während der Gehalt an aktiven Sauerstoff statt der danach zu erwartenden 17,0% nur 16,4% betrug, NaBO_3 aber 46,8% Gewichtsverlust und 19,5% akt. O verlangt. Der dabei verbliebene Rückstand gab beim Übergießen mit Wasser 1,3% Sauerstoff gasförmig ab.

Diese Umwandlung des Salzes kann zu einer sehr weitgehenden gemacht werden, wenn man es im Vakuum auf 120° erhitzt. Dabei gehen aus dem bei $50-55^\circ$ zunächst bis zur Abgabe von etwa $3\text{H}_2\text{O}$ vorgetrockneten Salz noch große Mengen Wasser fort, das Salz färbt sich schwach gelblich, und der Rückstand braust beim Übergießen mit Wasser lebhaft auf unter Entwicklung von Sauerstoff.

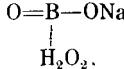
In der Lösung lassen sich immer noch kleine Mengen aktiven Sauerstoffes nachweisen, die sich noch sehr vermindern, wenn man das Salz auf $150-180^\circ$ erhitzt, doch verliert dann auch die gasförmigen Sauerstoff abgebende Substanzen langsam an Sauerstoff.

Ihre Reindarstellung gelingt daher nicht. Die quantitative Verfolgung des Vorganges hat gelehrt, daß man in dem bei 120° entstandenen Produkt in der Hauptmenge einen Körper ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{O}_2$), daneben noch etwas $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ sowie wasserhaltiges Metaborat vor sich hat. Entstehung und Umsetzung der Verbindung lassen sich am einfachsten und wahrscheinlichsten folgendermaßen formulieren:

Im kristallisierten Perborat sind an 4 Nebenvalenzen des Bor $3\text{H}_2\text{O}$ und $1\text{H}_2\text{O}_2$ gebunden:



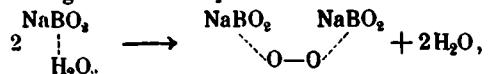
Beim Trocknen werden $3\text{H}_2\text{O}$ abgegeben, und es hinterbleibt:



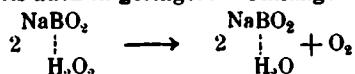
²³⁾ B. 35, 2003 [1920].

Bei langem Liegen, besser und weit vollständiger beim Erwärmen, zerfällt das H_2O_2 in der üblichen Weise: $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$.

Hiervom tritt größtenteils O_2 an die Nebenvalenz:

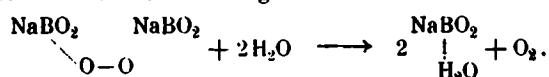


während andererseits auch in geringerem Umfange die Umsetzung nach



vor sich geht.

Bei Berührung mit flüssigem Wasser geht der erstere Körper unter stürmischer Sauerstoffentwicklung in letzteren über:

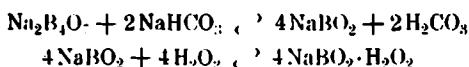


Stimmt auch die hier angenommene Formel $(NaBO_2)_2O_2$ mit der Bruttoformel $NaBO_3$ überein, so zeigt sie doch, daß die bei weitgehendem Entwässern des Perborats entstehende Verbindung ganz andere, etwa an die des $K_2O_4(K_2O_2 \cdot O_2)$ erinnernde, Eigenschaften hat, als man sie für einen Körper der Formel $NaBO_3$ erwarten sollte, nach der

man geneigt ist, ein Substitutionsprodukt des H_2O_2 , etwa $NaOB\begin{array}{c} O \\ | \\ O \end{array}$, zu erwarten. Dieses müßte analog den Persulfaten oder Percarbonaten wohl eine verhältnismäßig hohe, nicht aber eine äußerst verminderte Beständigkeit besitzen. Daß beim Entwässern des Perborats ein Übergang von einem Additions- in ein Substitutionsprodukt des H_2O_2 höchstwahrscheinlich nicht eintritt, lehrt der Umstand, daß auch beim Eintragen des bei 55° entwisserten oder des auf 120° erhitzen Produktes in starke Jodkaliumlösung nicht mehr als Spuren freien Jods neben O_2 auftreten.

Für die Auffassung des Natriumperborates als eines Substitutionsproduktes des H_2O_2 könnte die Tatsache ins Feld geführt werden, daß es — scheinbar in Analogie mit solchen — nach K. Arndt (Z. Elektroch. 22, 63 [1916]) auch elektrolytisch dargestellt werden kann. Dies ist aber nur möglich in einer mit Soda versetzten Boraxlösung. Vergleicht man aber den zeitlichen Verlauf der Stromausbeute an aktivem Sauerstoff einmal in einer mit Borax versetzten und dann in einer auf etwa gleiche OH^- -Konzentration durch $NaHCO_3$ abgestimmten Sodalösung, so zeigt sich vollständiges Zusammenfallen beider Kurven. In letzterem Falle entsteht Percarbonat, welches nach $Na_2C_2O_4 + 2H_2O \rightarrow 2NaHCO_3 + H_2O_2$ in Lösung Wasserstoffsuperoxyd liefert. Dadurch ist bewiesen, daß die elektrolytische Perboratbildung kein primärer Anodenvorgang ist, sondern nur sekundär durch Vernittelung des primär entstandenen Percarbonats vor sich geht und darum auf die Mitwirkung der Soda angewiesen ist.

Sehr bemerkenswert erscheint schließlich die Tatsache, daß durch Zutritt des H_2O_2 an das Metaborat das entstehende Perborat sich als das Salz einer Säure von erheblich größerer Stärke erweist, als es die Borsäure ist. Obgleich in einer $NaHCO_3$ -Lösung durch $Na_2B_4O_7$ die OH^- -Konzentration etwas zunimmt, kann man, wenn zugleich neutralisiertes H_2O_2 zugefügt wird, auch dann, wenn noch keine Perboratkristallisation die Gleichgewichte stört, durch einen Luftstrom sehr weitgehend die Kohlensäure gemäß einer Umsetzung nach:



austreiben. Die nähere Verfolgung des hieraus sich ergebenden Stärkezuwachses der Borsäure ist in Angriff genommen. Man kann sich vielleicht vorstellen, daß die Elektroaffinität des Boratoms durch Anlagerung von H_2O_2 an eine seiner Nebenvalenzen ähnlich gesteigert wird wie die des Wasserstoffatoms durch Anlagerung von NH_3 im Ammonium.

Die praktische Bedeutung des Natriumperborates liegt in seiner geringen Löslichkeit. Diese erlaubt z. B. aus einer 0,5% H_2O_2 enthaltenden Lösung bei 0° etwa zwei Drittel dieser Verbindung in Gestalt des kristallisierten und sehr halbaren Perborats zur Abscheidung zu bringen. Dadurch kann unter andren nach dem eleganten Verfahren von Henkel & Co. (D.R.P. 302735) die von M. Traube zuerst beobachtete kathodische Reduzierbarkeit des Sauerstoffs zu Wasserstoffsuperoxyd technisch in einfachster Weise verwertet werden. Dieses Verfahren beruht, wie die Untersuchungen des Vorlagenten gelehrt haben, darauf, daß an amalgamierten Kupfer- oder Silberdrahtnetzkathoden in sauerstoffgesättigter Lösung der Vorgang $O_2 + 2H \rightarrow H_2O_2$ z. B. bei $D_K = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Amp}/\text{cm}^2$ und bei etwa +10° C ein um 0,2—0,3 Volt niedrigeres Kathodenpotential beansprucht als der Vorgang $H_2O_2 + 2H \rightarrow 2H_2O$ in 0,5% H_2O_2 enthaltender Lösung. Bei lebhaftem Durchleiten von Sauerstoff durch eine verdünnte, schwach saure Natriumsulfatlösung kann man daher unter den genannten Bedingungen H_2O_2 von solcher Konzentration mit 80% Stromausbeute erhalten. [A. 139.]

Tetralin als Reaktionsretardator bei der Herstellung von Faktis.

Von Dr. RUDOLF DITMAR, Graz.

(Eingeg. 18.5. 1921.)

Mehr denn je muß man heute im deutschen Wirtschaftsleben darauf bedacht sein, die Einfuhr von Rohstoffen aus dem Auslande zu verringern und alle ausländischen Produkte durch Erzeugnisse des eigenen Landes nach Tunlichkeit zu ersetzen. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend habe ich versucht, das Tetralin in der Faktisindustrie an Stelle der sonst üblichen Verdünnungsmittel als Reaktionsverzögerer bei der Einwirkung von Schwefel und Schwefelchlorür auf die zur Herstellung von Faktis verwendeten Öle in Anwendung zu bringen.

Die Herstellung von Faktis kann ich als bekannt voraussetzen; ich habe darüber eingehend berichtet in der Zeitschrift für angewandte Chemie 1914, I. Bd., S. 537—543 im Artikel: „Schwefelchlorürte und geschwefelte Öle“ und in der Gummi-Zeitung, Berlin, 28. Jahrg., Nr. 26 ff., S. 61 im Artikel: „Einiges über Faktis“.

„Tetralin“ ist ein ungültiges Hydrierungsprodukt des Naphthalins, es siedet bei 205—210°, hat ein spez. Gew. von 0,975, einen Flammpunkt von 79° und einen Gefrierpunkt von unter —20°. Ihm verwandt ist das „Tetralin extra“. Beide Stoffe werden von der Tetralingesellschaft m. b. H. in Berlin hergestellt und finden in der Lackindustrie und Firnisindustrie als Terpinolölersatz, ferner bei der Herstellung von Schuhcreme und Bohnermassen, im graphischen Gewerbe und in der Gummiindustrie¹) Verwendung. Im Kriege wurde das Tetralin als Betriebsmittel für die Unterseeboote benutzt, da die Mineralöldestillate knapp wurden.

Seine Eigenschaft, sich mit trocknenden Ölen in jedem Verhältnis zu mischen, legte den Gedanken nahe, die in der Faktisindustrie verwendeten Öle, wie Rüböl, Leinöl, Mohnöl, Baumwollsamöl, Rizinusöl usw. vor der Behandlung mit den Faktisbildnern Schwefel und Schwefelchlorür in Tetralin oder in Tetralin extra zu lösen. Durch die Verdünnung der Öle mit den durch katalytische Hydrogenisation erhaltenen flüssigen Hydronaphthalinen, wie Tetrahydronaphthalin, Dekahydronaphthalin und den zwischen diesen beiden Hydrierungsprodukten liegenden Produkten (vgl. D. R. P. Nr. 320807, Kl. 22b, Gr. 1) tritt eine wesentliche Verzögerung und bedeutende Herabminderung der stürmischen Reaktion bei der Einwirkung der Faktisbildner ein. Vor allem wird dadurch die starke Erhitzung des sich bildenden Faktis vermieden und damit einer Verbrennung vorgebeugt. Ich unterlasse es mit Absicht, in die Rezeptbücher der Faktisfabriken einzutragen und die Mischungsverhältnisse der verschiedenen Öle mit den Hydrierungsprodukten des Naphthalins anzugeben. Es hängt dies begreiflicherweise nicht bloß von den einzelnen Ölsorten und den angewandten Schwefel- und Schwefelchlorürmengen, sondern auch von der Qualität der Ölsorten ab. Von großem Einfluß ist es auch, ob das Öl im oxydierten Zustande oder als nichtoxydiertes Öl zur Anwendung gebracht wurde und ob noch andere Substanzen, wie Paraffin und Mineralöle, zugesetzt wurden.

Auf jeden Fall läßt sich durch Verwendung von Hydronaphthalinen als Ölverdünnungsmittel Mineralöl sparen, und das ist für das deutsche Wirtschaftsleben von ausschlaggebender Bedeutung. [A. 96.]

Bemerkungen zur Abhandlung von Marcusson und Picard: „Zusammensetzung von Hoch- und Tieftemperaturteeren“.

Von AD. GRÜN, Aussig.

(Eingeg. 14.6. 1921.)

In ihrer interessanten Mitteilung über „Zusammensetzung von Hoch- und Tieftemperaturteeren“ beschäftigen sich Marcusson und Picard¹⁾ auch mit der Frage der Bildung von Erdöl aus Fettsäuren auf dem Wege über die Ketone. Sie erwähnen dabei eine einschlägige Untersuchung von mir und Wirth²⁾, von der sie aber gerade nur das für die Erdölyhypothese ganz Unwesentliche wiedergeben, und die sie dementsprechend auch unrichtig glossieren. Sie schreiben nämlich: „Im Jahre 1920 haben Grün und Wirth erneut auf die Möglichkeit einer Ketonbildung bei der Erdöalentstehung hingewiesen. Sie zeigten, daß beim Destillieren von stearinsaurem Natron im Vakuum neben Kohlenwasserstoffen ein festes Keton, das Pentatriakontanon, entsteht, welches sich bei gewöhnlicher Destillation unter Bildung von Kohlenwasserstoffen zersetzt. Nun verläuft aber die Erdölbildung wohl kaum im Vakuum, sondern eher unter Überdruck. Demgegenüber bedeuten die bei Untersuchung der beiden Braunkohlenteere erhaltenen Ergebnisse insofern einen Fortschritt, als hier zum ersten Male bei

¹⁾ „Auto-Technik“, Verlag Klasing & Co., Berlin, Nr. 7, X. Jahrg.

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 34, 201 [1921].

³⁾ „Über den Ursprung des Erdöls. Bildung aus freien Fettsäuren oder Seifen; Bildung aus animalischen Kobleuwasserstoffen.“ B. 53, 1301 [1920].